



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS DE PETRÓLEOS DA BACIA SERGIPE-ALAGOAS

Daniel I. de Lima¹, Sandovânio F. de Lima¹, Valeria W. Silva, Frans C. Griepink², Antonio E. G. Sant'Ana¹ e Lucia M. C. Rebouças^{1*}

¹Universidade Federal de Alagoas, Departamento de Química-CCEN, Tabuleiro dos Martins, Maceió-Al, 57072-970, lmcr@qui.ufal.br

² Plant Research International-P.O.Box 16-6700AA-Wageningen-TheNetherlands, F.C.Griepink@plant.wag-ur.nl

Resumo — A fração aromática, de 4 petróleos da Bacia Sergipe-Alagoas, foi obtida por cromatografia líquida de adsorção em gel de sílica com hexano:diclorometano (9:1). A analisada por CG/EM permitiu identificar compostos aromáticos comuns em petróleos e sedimentos, pertencentes às classes: Metilbenzenos (DMB, TMB, TeMB e PMB); Metilnaftalenos (DMN, TMN e TeMN); Fenantreno (F) e Metilfenantrenos (MF, DMF e TMF); e Esteranos triaromáticos. O índice TeMn_r de 0,40 para o óleo **A**, comparado a 0,60 para o óleo **G**, em conjunto com a ausência de *n*-alcanos no óleo **G**, reforça a sugestão do óleo **G** ser biodegradado. Os óleos, **G**, **C** e **E** apresentam no *m/z* 231 uma distribuição de esteranos triaromáticos de C26 a C28. Os óleos, **G**, **C** e **E** apresentam no *m/z* 245 uma distribuição de esteranos de C28 a C30 confirmando a maturidade dos óleos. No óleo **A** estes compostos estão presentes em traços. Com base nos dados de biomarcadores, os 4 óleos estudados apresentam, 1 óleo biodegradado e 3 óleos não biodegradado.

Palavras-Chave: Bacia Sergipe-Alagoas; Hidrocarbonetos aromáticos; Biomarcadores

Abstract – Analysis using capillary gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were carried out on the aromatic and saturated fraction from 4 crude oil samples from Sergipe-Alagoas basin, Brazil. On the basis of GC/MS analysis saturated fraction (*n*-alkanes and the isoprenoid alkanes pristane and phytane) it is assumed that 1 oil was biodegraded and 3 oils were nonbiodegraded. Variations in the distributions of trimethylnaphthalenes (TMNs), tetramethylnaphthalenes (TeMNs) and pentamethylnaphthalenes (PMNs) were studied in the 4 crude oils. The percentage of phenanthrene (P), in the tricyclic aromatic fractions, was the same in 3 of the 4 oils studied. Their maturation is assessed on the basis of the distribution and abundance of tricyclic aromatic hydrocarbons that are more resistant to biodegradation than alkane-type biological markers. These crude oils may be classified, on the basis of the maturation parameter MPI 3, as moderately mature. The occurrence of two series of triaromatic steranes, *m/z* 231 and *m/z* 245, were also studied.

Keywords: Basin Sergipe-Alagoas, Hydrocarbon aromatic, Biomarkers.

1. Introdução

A abundância e distribuição de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos do tipo hopanos e esferóides mono e policíclico aromáticos, tem sido usadas como parâmetros de maturação de óleos e sedimentos. Em adição à maturação térmica, a distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em óleos e sedimentos é influenciados por três fatores: 1- origem do material orgânica, 2- presença de metais catalíticos na fonte ou reservatório e 3- composição térmica do sistema da rocha. A distribuição e abundância dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são usados nos estudos de petróleos como parâmetros de maturação, ambiente e de biodegradação. Os alquilnaftalenos do tipo: metilnaftalenos (MN), dimetilnaftalenos (DMN), trimetilnaftalenos (TMN), tetrametilnaftalenos (TeMN) e pentametilnaftalenos (PMN) são constituintes comuns de petróleos e fosséis e são usados como parâmetros de maturação do óleo (Radker, 1987). Muitos deste parâmetros baseiam-se nos naftalenos com grupos metilas na posição β , os quais são mais estáveis do que os α -substituídos. Com a maturação, a abundância relativa destes isômeros diminui, ficando os óleos e sedimentos enriquecidos com os isômeros mais estáveis (Alexander et al. 1984; 1985; Bhullar et al., 1998). Durante o processo de biodegradação, os compostos são degradados na ordem n-alcenos > n-alkilcicloexano > isoprenóides > esteranos regulares > hopanos > esteranos rearranjados > tricloterpanos (Peters and Fowler, 2002). Apesar dos compostos aromáticos e policíclicos aromáticos serem susceptíveis a degradação por microorganismos, muitos deles são mais resistentes a biodegradação do que os hidrocarbonetos saturados, especialmente os isômeros dos metilfenantrenos (Grice et al. 1999). Os parâmetros de maturação podem ser calculados com base na fração dos compostos aromáticos. Estes parâmetros são calculados levando-se em consideração a proporção relativa dos isômeros de posição dos metilfenantrenos. Quando um óleo contém uma quantidade considerável de fenantreno o índice metilfenantreno (IMF), pode ser calculado considerando-se os isômeros termicamente mais estáveis; 2-metilfenantreno (2-MF) e 3-metilfenantreno (3-MF) e os isômeros menos estáveis; 1-metilfenantreno (1-MF) e 9-metilfenantreno (9-MF), pela formula: $IMF = \frac{2-MF+3-MF}{1-MF+9-MF}$ (Radke, 1987; Bhullar et al., 1998). No entanto uma vez que a desmetilação ocorre durante o processo de maturação do óleo, o conteúdo de fenantreno (F) sozinho pode também ser um parâmetro para indicar maturação. A fração hidrocarboneto aromático dos petróleos Brasileiros, até o momento foi pouco estudada. A possibilidade de termos novos parâmetros para os indicadores de maturação, biodegradação e proximidade, nos motivou a estudar a fração dos hidrocarbonetos aromáticos (F2) dos óleos da bacia Sergipe-Alagoas. Este trabalho discute a identificação dos compostos aromáticos alquilbenzenos, alquilnaftalenos, alquilfenantrenos e esteróides mon- e tri-aromáticos.

2. Experimental

2.1-Isolamento da Fração Aromático

A fração hidrocarbonetos aromáticos foi isolada do óleo bruto (200mg) por cromatografia de adsorção em gel de sílica (70-230 mesh - ASTM), com gradiente de polaridade para os solventes: hexano (100mL) para F1 e hexano:diclorometano (100mL) 10% para (F2). Após a evaporação dos solventes as fração F1 e F2 foram transferidas com diclorometano (4 x 0,5 mL) para vidro (2mL) com tampa de teflon e mantidos na geladeira até análise por CG/EM.

2.2-Separação por CCDP

A metodologia para o estudo da fração hidrocarbonetos aromáticos (F2) por cromatografia em camada delgada preparativa (CCDP) foi uma adaptação dos trabalhos de Bennett and Larter, (2000) e Rebouças (1992).

2.3-Análise por CG/EM

As análises por cromatografia gasosa-espectrometria de massas (GC-MS) foram feitas usando um cromatógrafo, HP6890 com injetor split/splitless, equipado com coluna capilar Supelco 2-4215-U SPB-1 (30m x 0,32mm x 2,0 μ m) tendo o Helio como gás de arraste. A programação de temperatura: 40°C, 1min, 4°C/min, 300°C, 1°/min, 320°C. O espectrômetro de massas com analisador quadrupolo e energia de ionização de 70eV. As análises foram feitas em SCAN, com massas variando de 50 a 550. A identificação dos compostos foi feita por comparação dos espectros de massas e tempos de retenção com os dados das literaturas.

3. Resultados

A série homóloga dos alquil-benzenos: metil-benzeno (MB); dimetil-benzeno (DMB); trimetil-benzeno (TMB); tetrametil-benzeno (TeMB) e pentametil-benzeno (PMB) foi detectada nos óleos A; C; E e G, por CG/EM, na seqüência MB, DMB, TMB, TeMB e PMB, pela soma de 14uma ao íon molecular da classe anterior. Pelos fragmentogramas característicos: m/z 92 para MB; m/z 106 para DMB; m/z 120 para TMB; m/z 134 para TeMB e m/z 148 para PMB foi possível identificar vários isômeros estruturais em cada classe num total de 15 derivados metilbenzenos. Os espectros de massas confirmam a presença de compostos aromáticos por apresentarem, íon molecular intenso e perda de 15uma característico para os derivados metilas. A série homóloga dos metilnaftalenos (MNs): dimetilnaftaleno (DMN); trimetilnaftaleno (TMN) e tetrametilnaftalenos (TeMN) foi detectados por CG/EM

nos óleos **A**; **C**; **E** e **G** pela soma de 14 uma ao íon molecular da classe anterior. Os espectros de massas, dos MNs identificados, apresentam o íon molecular intenso e perda de 15 uma formando um fragmento intenso (M-15) característico para os derivados DMN; TMN e TeMN (van Aarssen et al. 1999). Pelos fragmentogramas característicos das classes: DMN m/z 156; TMN m/z 170 e TeMN m/z 184 e análise dos espectros de massas, foi possível identificar com precisão em média 5 isômeros em cada classe. O óleo **G** pela ausência de n-alcenos foi classificado como um óleo biodegradado. Para os óleos **A** e **G** foram encontrados os valores de TMNr na ordem de 0,60 e 0,77 respectivamente. Os valores de TeMnr para os óleos **A** e **G** foram de 0,60 e 0,40 respectivamente. A distribuição dos TMN menor do que os TeMN neste óleo sugere uma eliminação dos DMN e TMN por bactérias no óleo **G**. Os TeMN são mais resistentes a biodegradação do que TMN. Usando a metodologia para a identificação dos MBs e MNs descrita acima, foi possível identificar uma série homologa para os Metilfenantrenos (MFs): fenantreno (F), metilfenantreno (MF), dimetilfenantreno (DMF) e trimetilfenantreno (TMF) para os óleos **A**, **G**, **C** e **E**. Os óleos **G** e **A** apresentam diferenças significantes quando analisamos o conjunto dos metilnaftalenos (DMN; TMN e TeMN) e metilfenantrenos (F; MF; DMF e TMF) da figura 1. Observamos no óleo **G** que os compostos DMN; TMN e TeMN estão em pequena quantidade quando comparados aos derivados fenantrenos (F; MF; DMF e TMF). Estes dados mais uma vez reforçam a sugestão do óleo **G** ser um óleo biodegradado (Wang e Fingas, 1997; van Aarssen e col. 1999; Bastow et al. 2000; Bennett e Larter, 2000; George et al., 2001; Yunker et al., 2002).

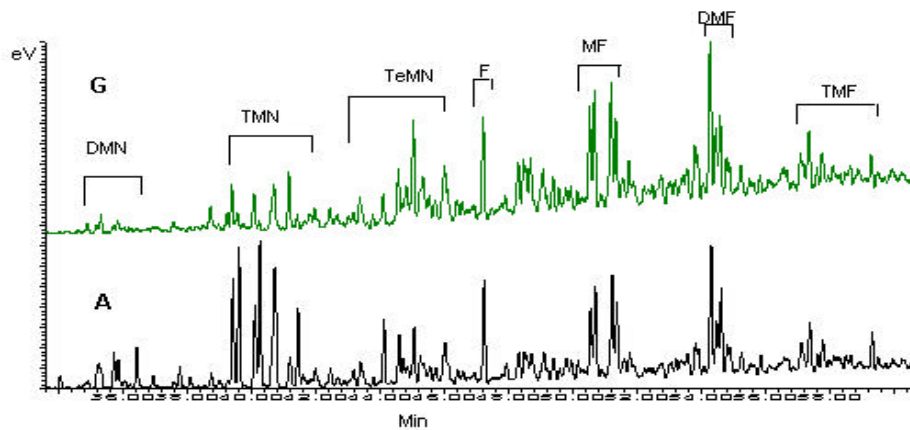


Figura 1- Comparação entre as classes: MN's e MF's nos óleos A e G.

Os esteranos triarômicos metilados estudados neste trabalho apresentam nos espectros de massas os picos bases m/z 231 e m/z 245 respectivamente. O bico base m/z 231 corresponde aos esteranos triarômicos sem metila nos anéis aromáticos, e o m/z 245 representa compostos com um grupo metila no anel, nas posições 1 ou 4 (Saigó, 2000). Pelos fragmentogramas característicos m/z 231 (Figura 2) e m/z 245 (Figura 3) foi possível identificar pela comparação dos espectros de massas com a literatura, séries homologas de esteranos triarômicos de C26 a C28 para m/z 231 e C27 a C30 para m/z 245. Os óleos **G**, **C** e **E** são semelhantes na distribuição dos esteranos triarômicos metilados (m/z 231 e 245), porém o óleo **A** apresenta uma distribuição bastante diferente dos outros óleos (Figuras 2 e 3).

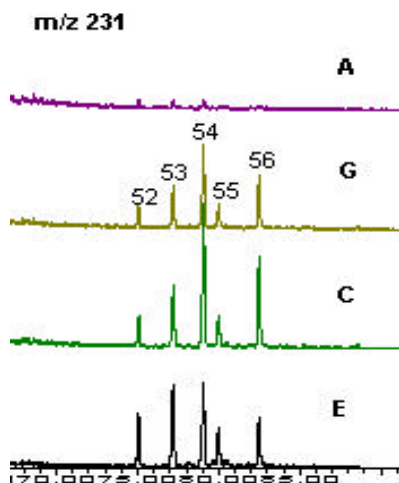


Figura 2- Fragmentograma m/z 231

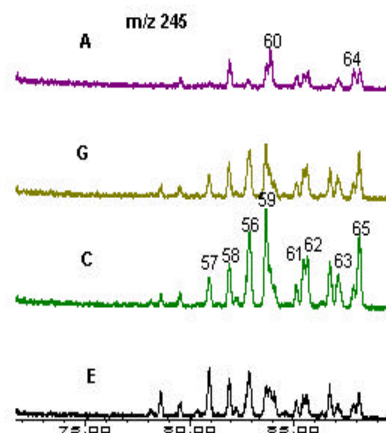


Figura 3- Fragmentograma m/z 245.

4. Discussão Geral

A fração F2 dos óleos **A**, **C**, **E** e **G** apresenta compostos das classes: Metilbenzenos (DMB, TMB, TeMB e PMB); Metilnaftalenos (DMN, TMN e TeMN); Metilfenantrenos (MF, DMF e TMF); e Esteranos triaromáticos. Nos óleos, **A**, **C** e **E**, o isômero TeMB (pico 11) é o constituinte principal da classe, o mesmo composto aparece em traços no óleo **G**. Os valores de TMNr (índice de trimetilnaftalenos) para os óleos **A** e **G** foram na ordem de 0,60 e 0,77 respectivamente. Os valores de TeMNR (índice de tetrametilnaftalenos) para os óleos **A** e **G** foram de 0,60 e 0,40 respectivamente. O índice TeMNR de 0,40 comparado ao 0,60 para o óleo **A**, reforça a sugestão do óleo **G** ser biodegradado. O índice metilfenantreno (IMF) calculado pela fórmula: $IMF = 2-MF+3-MF/1-MF+9-MF$ possivelmente será o mesmo para os óleos **A**, **C**, **G** e **E**, sugerindo a mesma maturação para os óleos. Os óleos, **G**, **C** e **E** apresentam no m/z 231 uma distribuição de esteranos triaromáticos de C26 a C28. No óleo **A** estes compostos estão presentes em traços. Os óleos, **G**, **C** e **E** apresentam no m/z 245 uma distribuição de esteranos de C28 a C30 confirmando a maturidade dos óleos. Nos óleos **A**, **G**, **C** e **E** não foi possível detectar os esteranos monoaromáticos, sugerindo grau de maturação elevada para os óleos estudados.

5. Agradecimentos

Ao CNPq/CTPETRO pelo suporte financeiro, A PETROBRÁS setor Sergipe-Alagoas pelas amostras dos óleos e a FAPEAL pelas bolsas de Ms e IC.

6. Referências

- ALEXANDER, R., KAGI, R., NOBLE, R., VOKMAN, J.K., (1984), Identification of some Bicyclic alkanes in Petroleum, *Organic Geochemistry*, V. 6, 63.
- ALEXANDER, R., KAGI, R.I., ROLAND, P.N., (1985), The Effects of Thermal Maturity on Distributions of Dimethylnaphthalenes and Trimethyl Naphthalenes in Some Ancient Sediments and Petroleum, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 49, 385-395.
- BASTOW, P.T., ALEXANDER, R., FISHER, J.S., SINGH, R.K., van AARSSSEN, B.G.K., KAGI, R.I., (2000), Geosynthesis of Organic Compounds. Part-V Methylation of Alkyl naphthalenes, *Organic Geochemistry*, V. 31, 523-534.
- BHULLAR, A.G., KARLSEN, D.A., BACKER-OWE, K., TRAN, K.Le., (1998), Petroleum Geochemistry of the Froy Field and Rind Discovery, Norwegian Continental Shelf. Implications for Reservoir Characterization, Compartmentalization in Basin Hydrocarbons Migration Patterns in the Region, *Organic Geochemistry*, V. 29, 735-768.
- BENNET, B. and LARTER, S.R., (2000), Quantitative Separation of Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons Using Silver-Ion-Silica Solid-Phase Extraction, *Anal. Chem.* V. 72 1039 – 1044.
- GEORGE, S.C., RUBLE, T.E., DUTKIEWICZ, A., EADINGTON, P.J., (2001), Assessing the oil Trapped in Fluid Inclusions Using Molecular Geochemistry Data and Visually-Determined Fluorescence Colours, *Applied Geochemistry*, V. 16, 451-473.
- GRICE, K., TROLIO, R., FISHER, S.J., ALEXANDER, R., KAGI, R.I., (1999), Alkylbiphenyl and Alkyldiphenylmethanes as Indicators of Petroleum Biodegradation, *Organic Geochemistry*, V. 30, 1241-1253.
- PETERS, K. E.; FOWLER, M., G., (2002), Applications of Petroleum Geochemistry to Exploration and Reservoir Management, *Organic Geochemistry*, V. 32, 5-36.
- REBOUÇAS, L.M.C., (1992), Ácidos Naftênicos de Petróleos do Campo Albacora, Bacia de Campos e Síntese de Biomarcadores, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química (UNICAMP), Campinas, Brasil.
- RADKER, M., (1987), Organic Geochemistry of Aromatic Hydrocarbons, *In Advances in Petroleum Geochemistry*, ed. J. Brooks and D. Welte, V. 2, pp. 141-207, Academic Press, London.
- SAIGÓ, C.S., (2000), Assessment of Generation Temperatures of Crude Oils, *Organic Geochemistry*, V. 31, 1301-1323.
- VAN AARSSSEN, B.G.K., BASTOW, P.T., ALEXANDER, R., KAGI, R.I., (1999), Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing, *Organic Geochemistry*, V.30, 1213-1227.
- WANG, Z., FINGAS, M., (1997), Developments in the Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Oils, Petroleum Products and Oil-spill-related Environmental Samples by Gas Chromatography, *Journal of Chromatography*, V. 774, 51-78.
- YUNKER, M.B., MACDONALD, R.W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R.H., GOYETTE, D., SYLVESTRE, S. (2002), PAHs in Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH Ratios as Indicators of PAH Source and Composition, *Organic Geochemistry*, V. 33, 489-515.

